

(11)Publication number:

10-050460

(43)Date of publication of application: 20.02.1998

(51)Int.CI.

H05B 3/14

(21)Application number: 08-201565

(22)Date of filing:

31.07.1996

(71)Applicant:

KYOCERA CORP

(72)Inventor:

**UCHIMURA HIDEKI** 

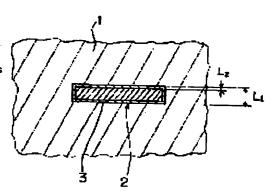
ONO KOJI

### (54) CERAMIC HEATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic heater which is usable from a room temperature to temperature as high as about 1500° C, has a low initial resistance, high oxidation resistance and superior durability, and whose heater characteristic scarcely deteriorates even in the case of radiating heat for a long time at high temperature.

SOLUTION: In a ceramic heater produced by burying a heat radiating body 2 in an insulating matrix 1 made of a silicon nitride-based sintered body, the silicon nitride sintered by contains a silicon nitride main phase and grain boundary phase mainly consisting of a disilicate phase as a main crystal and containing rare earth elements and oxygen and silicon. The heat-radiating body 2 consists of one of WC, TaN, Mo2C as a main component and one or more substances selected from silicon nitride, boron nitride, and silicon carbide as additives and a metal silicide phase 3 constituting the heat radiating main component exists in the boundary of the heat radiating body 2 and the insulating matrix 1 with a thickness L2 equal to or thinner than 25% of the minimum thickness L1 of the heat radiating body 2.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

3370519

15.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# **BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出職公開番号

特開平10-50460

(43)公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int.CL<sup>4</sup> H 0 5 B 3/14

識別配号

庁内整理番号

FΙ

H05B 3/14

技術表示箇所

В

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁)

(21)出職番号

特膜平8-201565

(22)出願日

平成8年(1996)7月31日

(71)出職人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地

の22

(72)発明者 内村 英樹

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社総合研究所内

(72)発明者 小野 浩司

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株

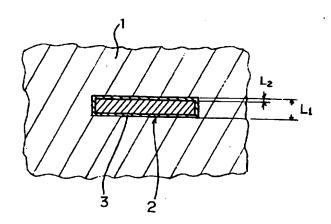
式会社應児島国分工場内

## (54) 【発明の名称】 セラミックヒータ

#### (57)【要約】

【課題】室温から1500℃の高温まで使用され、初期抵抗が低く、耐酸化性に優れ、高温で長時間発熱した場合においてもヒータ特性の劣化の小さい耐久性に優れたセラミックヒータを提供する。

【解決手段】窒化珪素質焼結体からなる絶縁性母材1中に発熱体2を埋設してなるセラミックヒータにおいて、窒化珪素質焼結体が、窒化珪素主相と、希土類元素、酸素および珪素を含み、ダイシリケート相を主結晶とする粒界相により構成され、発熱体2が、WC、TaN、Mo、Cのうちのいずれかを主成分とし、添加物として窒化珪素、窒化ホウ素および炭化珪素のうちの少なくとも1種を含み、且つ発熱体2の絶縁性母材1との界面に発熱体主成分を構成する金属の珪化物相3が発熱体2の最小厚みし、の25%以下の厚みし、で存在することを特徴とする。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化珪素質焼結体からなる絶縁性母材中に発熱体を埋設してなるセラミックヒータにおいて、前記窒化珪素質焼結体が、窒化珪素主相と、希土類元素、酸素および珪素を含み、ダイシリケート相を主結晶とする粒界相により構成され、前記発熱体が、WC、TaN、Mo、Cのうちのいずれかを主成分とし、添加物として窒化珪素、窒化ホウ素および炭化珪素のうちの少なくとも1種を含み、且つ該発熱体の前記絶縁性母材との界面に前記発熱体主成分を構成する金属の珪化物相が前記発10熱体の最小厚みの25%以下の厚みで存在することを特徴とするセラミックヒータ。

1

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス点火用ヒータ、温水ヒータ、半田ごて等の一般家庭用、グローブラグ、酸素センサ用ヒータ等の自動車用の他、各種電子部品用、産業機械用などあらゆる分野に利用しうるセラミックヒータに関するものである。

[0002]

【従来の技術】窒化珪素質焼結体は、耐熱性、耐熱衝撃性等に優れることから急速昇温可能で、耐久性に優れ、セラミックヒータにおける絶縁性母材として有望視されてきた。また、このような窒化珪素質焼結体としては、一般に高密度の焼結体を作製するために焼結助剤としてY、O、等の焼結助剤を添加し、これを成形し、窒素雰囲気中で焼成することが行われている。

【0003】また、具体的にヒータを作製するには、未焼成の窒化珪素質の成形体母材に、W等の微粉末を含有した導電性ペーストを所定の発熱体パターンに印刷した 30後、母材とともに焼成することにより発熱体を埋設したヒータが得られている。なお、焼成方法としては、ホットプレス等が主流であった。しかし、ホットプレス法によって作製したヒータは表面荒れが生じるために、研削が必要となり、コスト高となる。また、焼結過程で母材と発熱体が化学反応し、耐久特性を満足できなかった。【0004】

【発明が解決しようとする課題】窒化珪素質焼結体からなる絶縁性母材を作製するにあたり、焼結助剤として希土類酸化物を用いることにより高密度化できるために、焼結体の室温および高温における強度をある程度向上させることができるが、焼結体に変形が生じたり、製造時の歩留りが低いなどの問題があった。

【0005】特に、長時間使用した場合に急激に酸化が進行して磁器にクラックが生じ、発熱体が酸化して発熱体が断線するという問題がある。また、強度の点では、高温環境下で使用されるグローブラグ等においても長期信頼性の点からさらなる高強度が要求され、絶縁強度、耐サージ電圧等の点からも高信頼性が要求されている。また、発熱特性の点では、ヒータとして連続使用または 50

断続使用下での耐久性や急速昇温に対する耐久性等も要求されるが、とれまでのセラミックヒータでは、これらの特性を十分に満足するには至っていないのが現状である。

【0006】従って、本発明の目的は、室温から1500℃の高温まで使用され、初期抵抗が低く、耐酸化性に優れ、高温で長時間発熱した場合においてもヒータ特性の劣化の小さい耐久性に優れたセラミックヒータを提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ヒータ特性を高めるためには、焼結体中の発熱体組成を制御することが重要であるという見地に基づき検討を重ねた結果、絶縁性母材の耐酸化性が焼結体の粒界相の結晶相によって大きく変化すること、また発熱体特性が発熱体をWCからなる主成分に対して特定の添加物を添加するとともに、発熱体を構成する結晶相を制御することにより上記目的が達成されることを見いだした。

[0008] 即ち、本発明のセラミックヒータは、窒化 注素質焼結体からなる絶縁性母材中に発熱体を埋設して なるセラミックヒータにおいて、前記窒化珪素質焼結体 が、窒化珪素主相と、希土類元素、酸素および珪素を含 み、ダイシリケート相を主結晶とする粒界相により構成 され、前記発熱体が、WC、TaN、Mo、Cのうちの いずれかを主成分とし、添加物として窒化珪素、窒化ホ ウ素および炭化珪素のうちの少なくとも1種を含み、且 つ該発熱体の前記絶縁性母材との界面に前記発熱体主成 分を構成する金属の珪化物相が存在することを特徴とす るものである。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明のセラミックヒータにおける絶縁性母材は、窒化珪素を主成分とする焼結体によって構成するものである。かかる窒化珪素質焼結体としては、β型窒化珪素を主結晶相とするものであり、その粒界相が、希土類元素、酸素および珪素を少なくとも含み、さらには、粒界結晶相がダイシリケート相を主相とする点が大きな特徴である。

【0010】本発明によれば、粒界結晶相としてダイシリート相(RE, Si, O, )を主相として析出させる ととにより、絶縁性母材が発熱時に外気の酸素と接触した場合においても高い耐酸化性を有することなり、母材の酸化による腐食を防止し母材の長期安定性を高めることができるのである。

【0011】また、絶縁性母材の焼結体粒界にダイシリケート相を析出させることに関連して、焼結体中の全希土類元素の酸化物換算と、不純物的酸素のSiO.換算量とのSiO./RE.O,で表されるモル比が2以上であることが望ましい。

【0012】との不純物的酸素量とは、全酸素量から希 土類元素の酸化物として化学量論比率で結合する酸素を 差し引いた残りの酸素量であり、具体的には窒化珪素粉 末中に含まれる不純物酸素、あるいはSiO、粉末とし て添加された酸素からなるものである。

【0013】不純物的酸素量と希土類元素の酸化物換算 のモル比を上記のように制御することにより、粒界結晶 相としてダイシリート相を主相として析出させることが できるとともに、焼結性を高め、焼結体の強度と耐酸化 性を向上させることができる。また、焼結体の粒界は、 完全に結晶化させる事によりさらに耐久性を向上させる ことができる。

【0014】なお、上記SiO, /RE, O, 比が2よ り小さいと、粒界相に窒素成分を多く含むYAM相やア バタイト相等の窒素を含む結晶相が主として生成してれ により耐酸化性が劣化してしまう。ただし、SiO,/ RE、O、比が過度に高くなると緻密化を阻害するた め、上記モル比は5以下に制御することが望ましい。

【0015】絶縁性母材としての窒化珪素質焼結体に対 して添加される希土類元素としては、Y、Er、Yb、 Lu、Sm等が挙げられる。これらの元素間での室温特 性は大きな有意差はないが、髙温特性は生成する粒界相 の融点に依存する。従って、生成するダイシリケートの 融点がより高いことから判断するとLu、Yb、Erが 好ましい。この希土類元素は焼結体中に酸化物換算で1 ~10モル%、特に2~5モル%の割合で存在すること が望ましい。

【0016】また、上記窒化珪素質焼結体としては、焼 結体中に含まれるA1、Mg およびCa量が酸化物換算 による全量で0.5重量%以下、特に0.1重量%以下 であることが望ましい。それは、これらの成分が上記よ りも多くの量で存在すると、粒界結晶化が阻害されやす く、所望の耐酸化性が得られなくなるためである。

【0017】一方、上記窒化珪素質焼結体からなる絶縁 性母材中に埋設される発熱体としては、WC、TaN、 Mo、Cのうちのいずれかを主成分とするものであっ て、さらにこの主成分に対して、分散物質として、窒化 珪素、窒化ホウ素および炭化珪素のうちの少なくとも1 種を含むものである。この分散物質は、発熱体主成分の 粒成長を制御するためのものであり、上記主成分100 重量部に対して窒化ホウ素は1~5重量部、窒化珪素は 5~20重量部、炭化珪素は3~15重量部の割合で分 散させることが望ましい。つまり、この分散物質の量が それぞれ上記範囲よりも少ないと、発熱体主成分が粒成 長し、窒化珪素母材との熱彫張差によりクラック等が発 生しやすくなり、上記範囲よりも多いと発熱体主成分が 島状に存在することとなり抵抗が増大する傾向にある。 【0018】また、上記の組成からなる発熱体の前記絶

緑性母材との接触界面には、主成分を構成する金属の珪 化物相、即ち、WSi,、TaSi、MoSi,等の珪 化物相が存在する。なお、この珪化物相は、図1のセラ

された発熱体2の最小厚みL,よりも発熱体2と絶縁性 母材1との界面に形成される珪化物相3の最大厚みし、 が薄く、(L』/L』)×100(%)が25%以下、 特に10%以下であることが重要である。珪化物相の厚 みし、を上記のように限定するのは、発熱体の厚みし、 より25%を越えた厚みで存在すると、熱膨張差による 発熱体にクラックが生じるためである。

【0019】次に、本発明のセラミックヒータの具体的 な製造方法について説明する。まず、絶縁性母材を形成 10 する主原料として、窒化珪素粉末を用いる。窒化珪素粉 末はそれ自体 $\alpha$ -Si, N, 、 $\beta$ -Si, N, のいずれ でも用いることができ、それらの平均粒径は0.1~ 1. 2 µ m が好ましい。

【0020】次に、添加成分として、希土類元素酸化 物、酸化珪素粉末を用い、これらをボールミル等により 混合粉砕する。とのようにして得られた混合粉末を公知 の成形方法、例えば、プレス成形、鋳込み成形、押出し 成形、ドクターブレード法、ロールコンパクション法な どにより所望の形状に成形する。この時、成形体の組成 は、希土類元素量および前記不純物的酸素量が先の条件 を満足するような組成に制御することが必要である。

【0021】次に、得られた絶縁性母材成形体の表面 に、平均粒径が0.1~10μmの発熱体主成分の微粉 末と、窒化珪素、窒化ホウ素をよび炭化珪素のうちの少 なくとも1種を上記主成分100重量部に対して窒化ホ ウ素1~5重量部、窒化珪素5~20重量部または炭化 珪素3~15重量部の割合で含む発熱体ペーストを所定 の発熱体パターンに印刷する。そして、印刷された発熱 パターンの表面に絶縁性母材成形体を積層するか、また は発熱体バターンが形成されたシート状成形体自体を巻 くか、あるいは絶縁性の棒体に巻き付けてヒータ成形体 を作製する。

【0022】そして、そのヒータ成形体を、常圧焼成、 ホットプレス焼成、窒素ガス加圧焼成等の公知の焼成方 法によって焼成する。特に、窒素ガス圧力焼成によって 焼成のが望ましく、さらには、上記の焼成方法の後に熱 間静水圧焼成を行うことによりさらに緻密な焼結体を得 る。との時の焼成温度は、高温すぎると助剤の偏析、も しくは発熱体の化学反応による抵抗の上昇を招くため、

1900℃以下、特に、1800~1900℃の窒素ガ ス含有非酸化性雰囲気で3~20時間程度焼成すること が望ましい。

【0023】発熱体の絶縁性母材との界面における珪化 物相の生成は、焼成温度と焼成時の窒素圧力に依存する ところが大きく、各焼成温度での圧力を調整することが 必要となる。具体的には、成形体の開気孔を消滅させる ことを目的とする焼成温度1700~1800℃の一次 保持領域で1.5~9気圧の窒素圧力中で焼成した後、 閉気孔を消滅させる目的とする1800℃以上の二次保 ミックヒータの断面図において、絶縁性母材1中に埋設 50 持領域では10気圧以上の窒素圧力を印加して焼成す

30

(7)

る。上記の一次保持および二次保持において窒素圧力が 上記の範囲よりも低いと発熱体の珪化が進行してしまい、逆に一次保持において上記範囲よりも高いと緻密化 が阻害されてしまう。

[0024]

#### 【実施例】

#### 実施例1

窒化珪素粉末(BET比表面積9 m² /g、α率99%、酸素量1.0重量%)と各種の希土類元素酸化物粉末と酸化珪素粉末を用いて、表1、2 に示す組成になるように調合後、ドクターブレード法にて絶縁性母材用のテーブを成形した。作製したテーブ成形体に表1、2のペーストを印刷した後、前記絶縁性母材と同一組成の棒状の成形体ロッドに巻き付け棒状のヒータ成形体(R)とした。

[0025]また、一部の試料については、上記の調合物を用いてドクターブレード法にてテーブ状に成形した。作製したテープ成形体に所定の発熱体ベーストを印刷した後、同一組成のテーブを積層し平板状のヒータ成形体(T)を作製した。

【0026】 これらの成形体を炭化珪素質の匣鉢に入れて、組成変動を少なくするために雰囲気中に絶縁性母材

と同一組成の粉体を成形体の周囲に配置して、1750 でで5気圧で焼成した後、さらに表1、2の条件で焼成 した。また、特性評価用として前記絶縁性母材と同一組 成の評価用焼結体も作製した。なお、これら絶縁性母材 中のA1、Mg、Caの合計量は1000ppm以下で あった。

【0027】得られた評価用焼結体についてJIS-R 1601にて指定されている抗折試験片形状まで研磨してJIS-R1601に基づく室温および1400℃での4点曲げ抗折強度試験を実施した。

【0028】一方、得られたセラミックヒータに対して、断面から発熱体の最小厚みに対して珪化物相の厚みの比率を算出した。また、200~300℃の溶融ハンダに投入して保持温度との温度差を耐熱衝撃温度として評価した。さらに、得られた各セラミックヒータについて、ヒータの室温(25℃)における初期抵抗を測定し、また直流電流を流して1500℃に加熱した状態で100時間後の抵抗変化率(初期抵抗に対する抵抗増加率)を算出した。

20 【0029】 【表1】

Ž	1	12 13 14 1				8	400774	(0,4)	1	1 4 4									_
		1 1 1 1 1 1 1 1	<u></u>		2010		経網を	Ĵ,		# N	N.V.	製	3	五石	,	アータ	包部和	概代算化	
<del>五</del>	SisNa	Si 3Ne   RErOs		Si02	RE 203	¥ +		(Table)	Ú			栗	<u>.</u>		ŞĨ	**************************************	3€ 15		
-	98	YbgOs	7	80	4	WC	SisNe	15		8	DS	_	200		9	È		T V	_
2		Yb <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	62	6	60	WC	Sish	4	<u>8</u>	ន	DS	Ş	600	ij	9	, a	9		<del>'</del>
<b>*</b> 3	88	YbzOs	60	G.	8	WC	SisNe	2	<u>66</u>	9		9	2	K	8	α	9 0	2 8	
*4	88	Yb <sub>z</sub> O <sub>3</sub>		6	က	WC	SisNe	2	961	_	DS	98	510	8	3	: œ	3	3 8	
*5	87	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	r,	00	1.6	WC	SiaNe	8	<u>8</u>	28	>	980	3	Š	:   =	: 2	3 6	8 8	
9	88	Lug0s	4	90	2	WC	SigNe	∞	961	8	DS	98	3	Į.	2 ~	2	-	3 2	_
7	28	Y <sub>8</sub> 0 <sub>3</sub>	က	6	3	WC	Si aN4	10	0581	8		930	16	8	2	: =		3 ~	
œ *	<b>26</b>	Ybz03	유	9	-	WC	BN	1	9061	8	×	88	8	WS is	ន	~	5.0	場と他気	
တ	28	Yb 203	က	ဘ	85	wc	BN	2	1800	ន	DS	980	8	Sis	-	: [+	6.0	2	
2	<b>æ</b>	Yozoz	س	6	"	WC	BN	60	1850	8	DS	88	570	Sis	5	~	8 0	-	_
=	88	Lug0s	60	6	3	WC	BN	8	1850	ಜ	DS	38	610	Sis	2	<u>α</u>	8 0	.   ~	
12	88	Er 203	3	6	3	WC	BN	60	1850	2	DS	8	83	Sis	ล	æ	2	· a	
13	83	Yb203	က	22	4	WC	SiC	2	1850	ສ	DS	88	झ	<b>1</b> Siz	=	2		5	
*	<b>æ</b>	Ç Ç	4	2	2.5	Nosc	BN	2	1820	8	DS	88	35	FoSiz	9	~	60	1.5	<del>-</del> -
15	<b>£</b>	Ybaos	4	01	2.5	Mosc	SiaNe	. 2	558	8	DS	930	220	lloSi.	ي ا	F	0	:    -	
9	<b>æ</b>	Yb eds	4	10	2.5	No.c	Sic	و	1850	2	DS	88	8	. Sol	-	~	6		
17	33	Than O.	2	21	2.4	T <sub>Z</sub>	SisNe	2	1870	8	DS	98	33	TaSi	4	~	-	. 4	
28	<b>æ</b>	Ybz03	2	21	2.4	TaC	BN	2.5	828	8	DS	738	8	Isi	4	~	=	, 4	
13	22	Yogos	5	12	2.4	Tac	Sic	က	961	8	DS	8	88	TaSi	9	F	-		8
印土本是	題の配理	中は本発明の範囲外の試験を示す	1	4														$\cdot$	_

【0030】 【表2】

40

$\vdash$	.0 25	3.8 超定不能
R 6	R 8	ж 3
ir 13		is 18
SSO TiS	530 FFS	410 TiSis
253	202	068
SC	DS	DS
98	900 20	1900 50
5	5	7
SigNa	Sic	SisNe
Tic	WSi <sub>2</sub>	LIN
ო	2	8
Ybz03 3	Ybs03 7	Yba0-3
88	79	28
	10-20-3 9 3 TiC SigNa 5 1900 80 DS 850 580 TiSis 13 R 6.0	Yb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 TiC Si <sub>2</sub> N <sub>4</sub> 5 1900 80 DS 850 580 TiSi <sub>2</sub> 13 R 6.0 30   Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7 14 2 WSi <sub>2</sub> SiC 5 1900 50 DS 700 WSi <sub>2</sub> - R 8.0

8 2 8

₩ ( )

生1) キロは本発明の範囲外の試料を示す。

9

注2) 液体物量は主成分100 重量部に対する液均量(重量部)である。

注3) 主結晶相 DS:外沙汁(KE.Sizor), Y:YAM(KE.Sizork,), M:メリライト(KE.Sizork,)をそれぞれ示す。

注4)発表体生に他呼込は年の他内域を一生在最小呼めた示す。

注5) R:ロッドにテープを巻き付けたもの、T:テープ積層したもの

注6)初期抵抗は空温SCででの結果を示す。 注7)前久性はヒーター形状での1500で直流道疑試験100時間後の抵抗変化率の結果である。 【0031】表1および表2の結果によれば、絶縁性母材を構成する窒化珪素質焼結体の粒界相における主結晶相がYAM相の試料No.5では抵抗の変化率が大きく、メリライト相の試料No.8では、初期抵抗変化が大きく、また100時間経過後では磁器にクラックが生じ、まったく測定することができなかった。

10

【0032】また、粒界相がダイシリケート相を主結晶相とする場合においても、母材との界面に形成された珪化物相の厚みが発熱体厚みよりも25%を越えて厚い試10料No.3、4でも抵抗変化が大きいものであった。

【0033】さらに、発熱体をTiC、WSi, Ti Nを主成分として形成した試料 $No.20\sim22$ では、いずれも初期抵抗が高く、しかも抵抗変化率も大きく、特にTiC、TiN系では昇温時の断線のために全く測定することができなかった。

【0034】これに対して、本発明のセラミックヒータは、いずれも初期抵抗が1.8A以下と優れ、しかも100時間後の変化率も5%以下と耐久性に優れたものであった。また、抗折強度も室温強度700MPa以上、1400℃時度500MPa以上と優れたものであっ

20 1400 ℃強度500MP a以上と優れたものであった。

[0035]

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のセラミック ヒータは、初期抵抗が低く、しかも耐熱性および耐酸化 性に優れることから、1500℃の高温で長時間加熱し ても抵抗変化が小さく、優れた耐久性を有するものであ る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミックヒータを説明するための断 30 面図である。

【符号の説明】

- 1 絶縁性母材
- 2 発熱体
- 3 珪化物相

【図1】

